H. Jochmus

Diss. Halle 92

Untersuchungen über ungesättigte Ketone

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Hedwig Jochmus
aus Cassel.

Halle-Saale
Ostdeutsche Druckerei und Verlagsanstalt, Inhaber Otto Jung
1926

Referent: Prof. Dr. Ernst Weitz.
Korreferent: Prof. Dr. Daniel Vorländer.
Tag der Promotion: 19. Mai 1926.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde während der Zeit W.-S. 1923 bis Ende W.-S. 1925/26 im Chemischen Institut der Universität Halle angefertigt.

Herrn Professor Dr. E. Weitz sage ich für gütige Überlassung dieses Forschungsgebietes sowie für hilfreiche Unterstützung bei der Bearbeitung desselben an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil 7
I. Ketoxidoverbindungen 7
II. Sulfosäuren 13
Beschreibung der Versuche 19
I. Ketoxidoverbindungen 19
II. Sulfosäuren 27

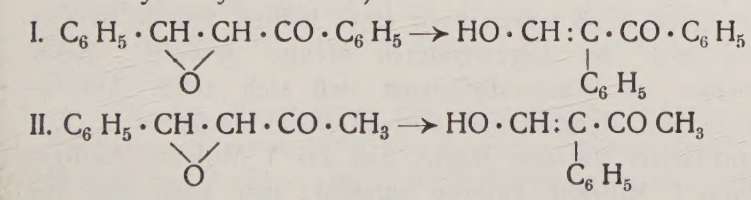
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544302_0316

Theoretischer Teil.

I. Ketoxidoverbindungen.

Wie die bisherigen Versuche gezeigt haben, werden die nach der Methode von Weitz und Scheffer aus α, β-ungesättigten Ketonen mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd leicht darstellbaren[1]) sog. Ketoxidoverbindungen durch Behandlung mit Mineralsäuren in Eisessiglösung oder mit Alkalien zu Dicarbonylverbindungen bzw. deren Enolen umgelagert. So gingen Benzalacetophenonoxyd (I) und Benzalacetonoxyd (II) bei der Säurebehandlung unter Umlagerung des Kohlenstoffskelettes in β-Ketoaldehyde bzw. Oxymethylenketone[2]) über:

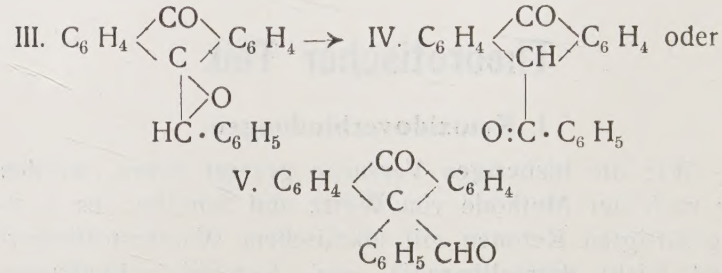


Durch Einwirkung von Alkali auf das Benzalacetophenonoxyd und seine Substitutionsprodukte erhielt Clerk[3]) 1,2-Diketone. Aus den Oxyden der methylsubstituierten α, β-Cyclohexenonen entstehen nach Krüger[4]) durch beide Mittel die Enole von 1,2-Diketonen der Cyclohexanreihe. Es war nun von Interesse zu sehen, ob das Benzalanthron-

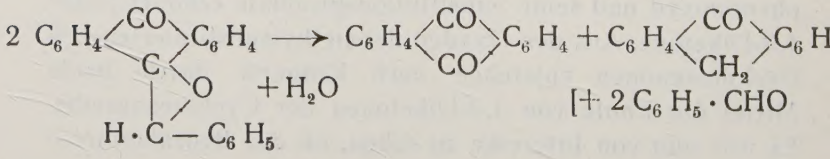
---

[1]) Weitz und Scheffer: B. 54,2344 (1921).
[2]) Weitz und Scheffer: B. 54,2346 (1921).
[3]) Diss. Halle 1922.
[4]) Diss. Halle 1925.

oxyd[5]) (III), das aus dem zugehörigen Keton, dem Benzalanthron[6]), nach derselben Methode wie die Oxyde der α,β-ungesättigten Ketone entsteht, mit Säuren und Alkalien ebenfalls Dicarbonylverbindungen, etwa der Formel IV oder V liefern würde:



Wurde eine alkoholische Lösung von Benzalanthronoxyd unter Zusatz von wenigen Tropfen alkoholischen Kalis mehrere Stunden gekocht, so nahm sie eine rotbraune Farbe an und schied Anthrachinon in großer Menge ab. Dazu trat starker Geruch nach Benzaldehyd auf. Die Menge des noch unveränderten Oxydes schwankte mit der Kochdauer, doch waren nach einer halben Stunde bereits etwa 30% der angewendeten Menge zersetzt. Beim Arbeiten im Wasserstoffstrom ließ sich außer Anthrachinon und Benzaldehyd noch Anthron nachweisen. Ein quantitativer Versuch zeigte, daß auf 1 Molekül Anthrachinon 1 Molekül Anthron entsteht; man kann also für die eingetretene Reaktion folgende Gleichung aufstellen:

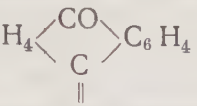


Den Vorgang muß man sich so vorstellen, daß der Benzal-

---

[5]) Weitz: A. 418,29 (1918/19).

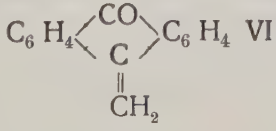
[6]) Obwohl hier die Doppelbindung nicht unmittelbar mit der der CO-Gruppe verbunden ist.

rest den Oxydsauerstoff an sich reißt, und der übriggebliebene Rest  mit Wasser unter Oxydation zu Anthrachinon und Reduktion zu Anthron reagiert.

Diese Zersetzung liefert die Erklärung für eine schon früher von Weitz[7]) gemachte und von mir neu bestätigte Beobachtung, nämlich, daß das Benzalanthronoxyd auch nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol nicht rein weiß zu erhalten ist, sondern immer durch ein wenig, stets von neuem gebildetes Anthrachinon gelb aussieht. Durch Kühlen der Ätherlösung mit einer Kältemischung konnte ich jedoch zu rein weißen, fast wasserklaren Kristallen gelangen. Wird dieser farblose Stoff nun mit Alkohol längere Zeit gekocht, so bildet er kein Anthrachinon mehr. Da in dem oben beschriebenen Versuche schon wenige Tropfen Alkali genügten, um eine beträchtliche Zersetzung des Oxydes hervorzurufen, ist es wohl denkbar, daß Spuren des bei der Darstellung des Oxydes verwendeten Alkalis leicht an diesem haften bleiben und dann beim Kochen mit dem Alkohol eine geringe Spaltung verursachen.

Bei der Behandlung des Benzalanthronoxydes mit Salzsäure—Eisessig entstehen dieselben Spaltprodukte, Anthrachinon, Anthron und Benzaldehyd, wie mit Alkali; ein Umlagerungsprodukt, das noch dieselbe Zahl von Kohlenstoff-Atomen wie das Oxyd hat, konnte auf keine Weise gefaßt werden.

Noch weniger Erfolg hatten wir mit dem Methylenanthron[8]) (VI), das ja die Stammsubstanz des Benzal-

 VI

[7]) Weitz: A. 418,29 (1918/19).
[8]) K. H. Meyer: A. 420,134 (1919/20).

anthrons darstellt. Mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd liefert es ein fast farbloses Produkt, das auch nur aus Äther rein weiß zu erhalten ist, aus Jodkalium in heißer Eisessiglösung intensiv Jod freimacht und wahrscheinlich das durch Anlagerung von Sauerstoff an die Doppelbindung entstandene Oxyd vorstellt. Im Gegensatz zum Benzalanthronoxyd zersetzt es sich aber auch schon an der Luft bei einigem Stehen unter Gelbfärbung. Wegen der Schwierigkeit der Darstellung des Ketons mußte eine nähere Untersuchung, sowie die Analyse unterbleiben.

Wir zogen daher vor, für weitere Versuche wieder solche Oxyde zu wählen, die sich vom Benzalanthron als Grundkörper ableiten. Wie Weitz[9]) schon früher gefunden hat, läßt sich aus dem 9-Benzal-3-dimethylaminoanthron mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd kein Oxyd erhalten, sondern das Molekül wird gespalten in Dimethylaminoanthrachinon und Benzoesäure. Wir ließen das alkalische Wasserstoffsuperoxyd einwirken auf m-Nitrobenzalanthron (VII), Anisalanthron, o-Chlorbenzalanthron und o-Oxy-

$$\text{VII.}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$
$$\begin{matrix}\Vert\\ H\cdot C\cdot C_6H_4\cdot X\end{matrix}$$
$$X = NO_2,\ OCH_3,\ Cl \text{ oder } OH$$

benzalanthron, von denen die beiden ersteren bereits von Haller und Padova[10]) dargestellt waren, während die beiden letztgenannten ungesättigten Ketone nach derselben Methode neu gewonnen wurden.

Das m-Nitrobenzalanthron reagiert in normaler Weise unter Bildung eines farblosen, die typischen Ketonoxido-Eigenschaften zeigenden Körpers, der auch keine Zersetzung beim Umkristallisieren erleidet. Nicht ganz so glatt verläuft die Reaktion mit dem o-Chlorbenzalanthron. Bei

---

9) Weitz: A. 418,29 (1918/19).

10) Haller und Padova: C. r. 141,860 (1906); C. 1906 (1) 138.

Temperaturen unterhalb 60° wird das ungesättigte Keton nur sehr langsam angegriffen, und man erhält stets ein gelbes Gemisch aus Oxyd und unangegriffenem Keton. Erst wenn man die methylalkoholische Lösung wenige Minuten mit dem Wasserstoffsuperoxyd im Sieden erhalten hat, scheidet sich ein fast weißes Oxyd ab, das sich von der geringen Beimengung an Keton leicht befreien läßt. Diese Reaktionsträgheit war nicht vorauszusehen, da z. B. o-Chlorbenzalacetophenon[11]) ebenso glatt mit Wasserstoffsuperoxyd reagiert wie das unsubstituierte Benzalacetophenon.

Anisalanthron und o-Oxybenzalanthron dagegen zeigen dasselbe Verhalten wie das 9-Benzal-3-dimethylaminoanthron, d. h., sie werden unter Bildung von Anthrachinon gespalten, die Reaktion schießt über das gewünschte Ziel hinaus. o-Oxybenzalanthron findet sein Analogon in dem o-Oxybenzalacetophenon, bei dem sich ebenfalls kein Oxyd fassen läßt[12]), sondern das durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd weitgehend gespalten wird. Dagegen hat Weitz[13]) vom Anisalacetophenon noch ebensogut ein Oxyd erhalten wie vom o-Chlorbenzalacetophenon und Benzalacetophenon. Jedenfalls ist es bemerkenswert, daß gerade diejenigen Gruppen: OH, OCH_3, NR_2, die den Eintritt von Substituenten in den Benzolkern besonders begünstigen[14]) oder überhaupt Doppelbindungen besonders reaktionsfähig machen, auch bewirken, daß die Oxidoketone leicht weiter oxydiert werden.

Bei der Behandlung mit Eisessig—Salzsäure verhalten sich die Oxyde des m-Nitrobenzalanthrons und des o-Chlorbenzalanthrons ebenso wie das Oxyd des unsubstituierten Benzalanthrons. Umwandlungsprodukte mit

---

[11]) Weitz: B. 54,2329 (1921).
[12]) Priv. Mitt.
[13]) Weitz: B. 54,2329 (1921).
[14]) s. w. u. die Sulfurierung der betreffenden Benzalanthrone.

gleicher Zahl von C-Atomen treten nicht auf, sondern es erfolgt dieselbe Spaltung wie dort. Bei Luftabschluß entstehen also Anthrachinon, Anthron und der entsprechende Aldehyd.

Nach den Beobachtungen, die Krüger[15]) an verschiedenen Benzalcyclohexanonen und Breyer[16]) am Benzal-α-tetralon gemacht hat, scheinen (im Gegensatz zu allen anderen bisher untersuchten Vertretern dieser Körperklasse) solche α, β-ungesättigten Ketone, deren Carbonylgruppe in einem Cyclohexanring und deren Doppelbindung in der Seitenkette steht, nicht imstande zu sein, mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd zu reagieren, während Cyclohexenone, deren Doppelbindung auch mit im Ring steht, nach Krüger[17]) glatt Oxyde geben. Von Cyclopentenonen ist bisher nur das Diphenylindenon[18]) untersucht, das sich leicht in ein Oxyd überführen läßt. Es fragte sich nun, ob beim Fünfring diese Reaktionsfähigkeit auch erhalten bleibt, wenn die Doppelbindung in die Seitenkette tritt. Zu diesem Zwecke wurde das α-Benzalhydrindon[19]) (VIII) untersucht. In der Tat liefert es mit al-

VIII. $C_6H_4\begin{cases}CH_2\\CO\end{cases}C=CH\cdot C_6H_5$

kalischem Wasserstoffsuperoxyd ein farbloses Produkt mit typischen Ketonoxidoeigenschaften. Es besteht demnach also ein Unterschied im Verhalten der Benzalhexanone und der Benzalpentanone gegenüber alkalischem Wasserstoffsuperoxyd.

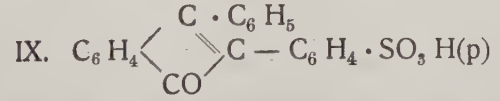
---

[15]) Diss. Halle 1925, Krüger.
[16]) Priv. Mitt.
[17]) loc. cit.
[18]) Weitz und Scheffer: B. 54,2341 (1921).
[19]) B. Schmidt: J. pr. (2) 62,546 (1900).

II. Sulfosäuren.

Bei der Umwandlung von Triphenylacrylsäureester in Diphenylindenon[20]) mit konzentrierter Schwefelsäure hatten Weitz und Scheffer beobachtet, daß schon nach ganz kurzer Zeit ein lösliches Produkt — offenbar eine Sulfosäure — entsteht, und deshalb angegeben, daß die Einwirkung der kalten Schwefelsäure nach wenigen Minuten unterbrochen werden müsse. Diese auffallend leichte Sulfurierbarkeit, die im Zusammenhang mit dem ungesättigten Charakter des Diphenylindenons zu stehen schien, führte uns dazu, die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Diphenylindenon sowie auf einige andere ungesättigte Ketone näher zu untersuchen und mit dem Verhalten der zugehörigen gesättigten Ketone zu vergleichen.

In der intensiv grünen Lösung des Diphenylindenons in konzentrierter Schwefelsäure ist schon nach 10 Minuten langem Stehen bei Zimmertemperatur ein wasserlösliches Produkt in größerer Menge enthalten, und nach 3 bis 4 Stunden ist nur noch Sulfosäure, und zwar eine Monosulfosäure, vorhanden. Die wässrige Lösung dieser Säure hat die merkwürdige Eigenschaft, ihren Stammkörper, also etwa noch unangegriffenes Diphenylindenon — scheinbar kolloidal — mit in Lösung zu halten. Ein analoges Verhalten ist schon von anderen Sulfosäuren — ihren Stammkörpern gegenüber — bekannt. Die Diphenylindenonsulfosäure (IX) bildet hellgelbe Kristalle, löst sich in



IX.

Wasser mit blutroter Farbe und färbt Wolle echt mit gelbbräunlichem Ton. Das Natriumsalz existiert in zwei Formen, in einer gelben mit 1 Mol. Wasser, die beim Aus-

---

[20]) Weitz und Scheffer: B. 54,2341 (1921).

salzen der wässrigen Lösung mit Kochsalz erhalten wird, und einer roten mit 3 Mol. Wasser, die merkwürdiger Weise beim Umkristallisieren aus Alkohol entsteht. Von Derivaten der Sulfosäure wurde noch dargestellt das Chlorid (rötlich gelbe Blättchen aus Xylol) und das Amid (leuchtend rubinrote Kristalle). Während die freie Sulfosäure von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd gespalten wird unter Bildung von o-Benzoylbenzoesäure, liefert das Amid bei der gleichen Behandlung ein farbloses Oxyd, das wie das einfache Diphenylindenonoxyd[21]) am Licht sich rosa verfärbt.

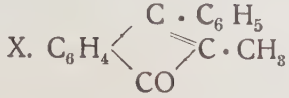
Aus der erwähnten Bildung der o-Benzoylbenzoesäure folgt schon, daß die Sulfogruppe an dem in α-Stellung zur CO-Gruppe stehenden Phenyl sitzen muß. Zur genaueren Konstitutionsermittlung oxydierten wir die Sulfosäure mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung. Dabei traten zwei Oxydationsprodukte auf, von denen das eine (durch die Bildung von Anthrachinon mit Schwefelsäure) wieder als o-Benzoylbenzoesäure identifiziert wurde. Die andere Säure war schwefelhaltig und hatte die Zusammensetzung einer Sulfobenzoesäure. Die Eigenschaften der Säure und ihrer Salze sprachen für das Vorliegen der para-Säure; sie gab auch beim Schmelzen mit Natriumformiat Terephtalsäure. Man muß also der Diphenylindenonsulfosäure die Formel IX zuerkennen.

Da die Sulfogruppe an den an das α-Kohlenstoffatom gebundenen Phenylrest tritt, ist es verständlich, daß sich das α-Methyl-β-phenylindenon[22]) (X), das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tief blaustichig-grüner Farbe löst, nicht so leicht sulfurieren läßt. Kalte Schwefelsäure und solche von Temperaturen bis zu 100° bewirken keine Veränderung. Über 100° verschwindet die blaugrüne

---

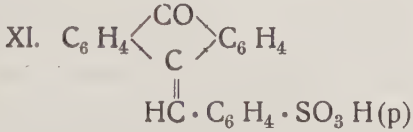
[21]) Weitz: B. 54,2341 (1921).
[22]) Rupe: B. 47, I, 66 (1914).

Farbe der Lösung, ein Zeichen dafür, daß das Keton zerstört ist.

X. 

Von den Benzalanthronen werden der Stammkörper, die p-Methoxy- (d. h. Anisal-) und die o-Oxyverbindung ebenfalls sehr leicht in Sulfosäuren übergeführt, während m-Nitro- und o-Chlorbenzalanthron von kalter konzentrierter Schwefelsäure überhaupt nicht angegriffen werden.

Die Benzalanthronsulfosäure (XI) löst sich in Wasser

XI. 

mit gelbgrüner Farbe, sie wurde aber nicht kristallin, sondern nur als gelbgrünes Harz erhalten. Das Natriumsalz jedoch kristallisiert in schönen hellgelben Blättchen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen Anthrachinon und wiederum p-Sulfobenzoesäure, so daß damit die Formel XI bewiesen ist. Mit zunehmender Konzentration an Sulfosäure erhält die blaurote schwefelsaure Lösung des Benzalanthrons einen immer reineren roten Farbton, so daß man schon hierdurch das Fortschreiten der Sulfurierung beobachten kann.

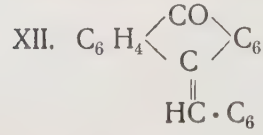
Sehr viel deutlicher läßt sich dies beim Anisalanthron verfolgen, dessen schwefelsaure Lösung nur im ersten Augenblick tief blau ist, dann aber sofort in Rot übergeht, so daß die Lösung zuletzt ebenso aussieht wie die des Benzalanthrons in Schwefelsäure. Pfeiffer[23]) beobachtete ebenfalls, daß die Sulfogruppe bei den von ihm untersuchten Chalkonen die auxochrome Wirkung des Methoxyls aufhebt, d. h., die Methoxychalkonsulfosäuren

---

[23]) Pfeiffer: B. 50,1467 (1917).

geben mit Schwefelsäure dieselbe Färbung wie die Chalkone ohne Sulfo- und ohne Methoxygruppe. Den Grund hierfür sieht er in der Bildung intramolekularer, betaïnartiger Oxoniumsalze.

Die Anisalanthronsulfosäure (XII) bildet hellgelbe

XII. 

Kristalle mit 3 Mol. Kristallwasser. Im Schwefelsäure-Exsikkator sowie beim Trocknen im Toluolbad geht die gelbe Farbe über Braun in Schwarz über, kehrt jedoch bei Berührung mit feuchter Luft zurück. Wahrscheinlich beruht dies darauf, daß in dem wasserfreien Produkt die Sulfogruppe mit der Methoxygruppe ein intramolekulares Oxoniumsalz bildet. Das Natriumsalz sieht ebenfalls gelb aus und kristallisiert mit 2 Mol. Wasser. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert auch hier Anthrachinon und als zweite Komponente eine Sulfosäure, die nach allen Reaktionen mit der von Zervas beschriebenen Sulallen Reaktionen mit der von Zervas beschriebenen Sulfanissäure[24]) der Konstitution

$$C_6H_3[COOH]^1[SO_3H]^3[OCH_3]^4$$

identische ist. Die Anisalanthronsulfosäure entspricht also der Formel XII.

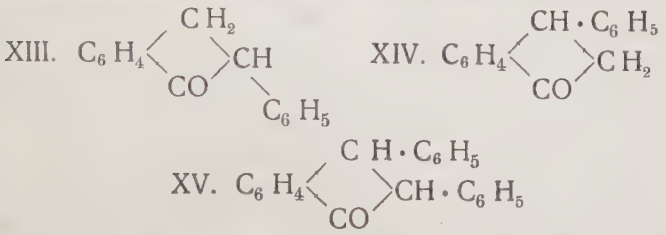
Das Reaktionsprodukt des o-Oxybenzalanthrons mit konzentrierter Schwefelsäure wurde nicht näher untersucht, jedoch festgestellt, daß nach kurzem Stehen ein wasserlösliches Produkt vorhanden ist.

Ganz anders als die ungesättigten reagieren die zugehörigen gesättigten Ketone mit konzentrierter Schwefelsäure. Die 3 Phenylindanone, α-Phenylindanon (XIII), β-Phenylindanon (XIV) und α, β-Diphenylindanon (XV),

---

[24]) Zervas: A. 103,340 (1857).

zeigen dabei alle das gleiche Verhalten. Sie werden von konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur überhaupt nicht angegriffen. Erst beim Erwärmen ihrer schwefelsauren Lösung auf 100° bilden sich wasserlösliche,



schwefelhaltige Produkte. Diese schwere Sulfurierbarkeit ermöglicht auch nur die Darstellung der betr. Indanone nach von Miller und Rohde[25]) aus den Phenylhydrozimtsäuren, durch Eintragen in Schwefelsäure von 100—140°. Da, wie oben gezeigt, die Sulfogruppe in das α-ständige Phenyl eintritt, ist die Erschwerung der Sulfurierung beim β-Phenylindanon nicht auffällig[26]). Jedoch kann beim α-Phenylindanon und beim Diphenylindanon für das Ausbleiben der Sulfurierung nur das Fehlen der Doppelbindung verantwortlich gemacht werden, da ja sonst keine weitere Änderung im Molekül eingetreten ist. Man muß hieraus schließen, daß die Äthylenlücke die Sulfurierung erleichtert, was auch verständlich erscheint, wenn man in den gefärbten Lösungen der ungesättigten Ketone als Ursache der „Halochromie" die Bildung von Anlagerungsverbindungen der Schwefelsäure an die Ketone annimmt. Wenn die Schwefelsäure erst einmal an das Molekül angelagert ist, wird sie auch leichter in das Molekül eintreten, als wenn dies vorher nicht der Fall gewesen ist.

Bemerkenswerter Weise ist Pfeiffer[27]) bei der Untersuchung der Benzalacetophenone (Chalkone) und Benzyl-

[25]) v. Miller und Rohde: B. 25,2095 (1892).
[26]) Vgl. o. das α-Methyl-β-phenylindenon.
[27]) Pfeiffer: B. 50,1465 (1917).

acetophenone zu dem entgegengesetzten Ergebnis gekommen, nämlich daß die Äthylenlücke die Sulfurierung hemmt.

Auch der Vergleich des Benzalhydrindons mit dem Benzylhydrindon schien zunächst unserem Befund zu widersprechen. Bastian Schmid[28]) stellte das Benzalhydrindon (VIII) durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Benzalhydrozimtsäure bei Zimmertemperatur dar. Bei gleicher Behandlung der Benzylhydrozimtsäure bekam er kein Keton, sondern ein wasserlösliches Produkt, das er nicht weiter untersuchte. Bei der Nachprüfung fanden wir dasselbe Ergebnis. Wir stellten jedoch dann weiter fest, daß die aus der wäßrigen Lösung isolierbare Sulfosäure sich nicht vom Benzylhydrindon ableitet, sondern noch die Carboxylgruppe enthält. Die Sulfurierung ist also ohne Ringschluß eingetreten, so daß sich dies Ergebnis nicht ohne weiteres mit den vorhergehenden vergleichen läßt.

---

[28]) B. Schmid: J. pr. (2), 62,546 (1900).

Beschreibung der Versuche.

I. Ketoxidoverbindungen.

Spaltung des Benzalanthronoxydes mit alkoholischem Kali.

In einem weithalsigen Rundkolben mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen, der ein Gaseinleitungs-, ein Ableitungsrohr und einen Tropftrichter trug, wurden 0,59 g Benzalanthronoxyd[29]) ($^1/_{500}$ Mol.) in 100 ccm Alkohol gelöst, 3 Tropfen einer 20prozentigen alkoholischen Kalilauge zugegeben und unter Durchleiten von Wasserstoff 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Danach wurde ausgekochtes Wasser durch den Tropftrichter zu der erkalteten Lösung gegeben und — immer unter Ausschluß von Luft — das ausgefällte Anthrachinon und unveränderte Oxyd unter dem Druck eines Kippschen Wasserstoffapparates auf einen Glasgoochtiegel abfiltriert; erhalten 0,33 g Niederschlag, aus dem sich mit Petroläther 0,14 g unverändertes Oxyd vom Schmelzpunkt 133° herausziehen ließen. Es blieben 0,19 g zurück, die mit Zinkstaub und Natronlauge als Anthrachinon identifiziert wurden. Bei 200° war die Substanz noch nicht geschmolzen und sublimierte in hellgelben Nadeln. Das klare, gelbbraune, wäßrig-alkoholische, alkalische Filtrat, in dem das Anthranol gelöst war, wurde durch einen kräftigen Luftstrom oxydiert, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel, der als Anthrachinon identifiziert werden konnte; seine Menge betrug 0,14 g. Zum Nachweis des Benzaldehyds, dessen Anwesenheit

[29]) Weitz: A. 418,29 (1918/19).

sich bereits durch seinen Geruch kund tat, wurde 1 g des Oxydes wie oben gekocht, filtriert und das Filtrat einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem Destillat ließ sich mit Äther ein Öl extrahieren, das mit Hydrazinsulfat ein gelbes Azin vom Schmelzpunkt 93° und mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 156° lieferte, also als Benzaldehyd erkannt wurde. Aus 0,7 g zersetztem Oxyd wurden 25% der berechneten Menge als Benzalazin gewogen. Der Rest ist offenbar durch Oxydation oder Umlagerung in der alkalischen Lösung zersetzt worden.

Zersetzung des Benzalanthranoxydes mit Eisessig-Salzsäure.

0,77 g des Oxydes wurden in 40 ccm Eisessig heiß gelöst und der im Kohlensäurestrom erkaltenden Lösung 20 ccm Eisessig-Salzsäure hinzugefügt. Nach einer halben Stunde ergab ausgekochtes Wasser in der Lösung einen gelbbraunen Niederschlag. Aus dem stark sauren Filtrat fiel beim Abstumpfen mit Kalilauge noch eine kleinere Menge Anthrachinon aus, die von nachträglich oxydiertem Anthron herrührte. Beide Niederschläge zusammen wogen 0,52 g. Sie wurden wie oben unter Ausschluß von Luft in einer Wasserstoffatmosphäre in 80 ccm Alkohol gelöst und gaben beim Zusatz von 30 ccm alkoholischem Kali eine dunkel rotbraune Lösung. Aus dieser fiel mit 200 ccm ausgekochtem Wasser eine Substanz aus, die durch einen Glasgoochtiegel abfiltriert 0,35 g wog. Durch Petroläther ließ sich noch 0,05 g unverändertes Oxyd aus diesem Niederschlag herauslösen. Die übrigen 0,3 g waren nach dem Verhalten Anthrachinon. Aus dem Filtrat fielen beim Einleiten von Luft unter Entfärbung der Lösung 0,16 g Anthrachinon aus.

Der Nachweis des Benzaldehydes geschah wie oben. Die mit 30 ccm Eisessig-Salzsäure versetzte Lösung von 1 g des Oxydes in 60 ccm Eisessig wurde nach 1 Stunde

mit Wasser gefällt, der Niederschlag abfiltriert und aus dem schwach alkalisch gemachten Filtrat mit Wasserdampf ein Öl gewonnen, das starken Benzaldehydgeruch zeigte. Es gab mit Hydrazinsulfat ein gelbes Azin vom Schmelzpunkt 93°. Nachgewiesen wurden 28% der theoretisch möglichen Menge als Benzalazin.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Alkali auf Methylenanthron (VI).

Die Lösung von 1 g Methylenanthron, dargestellt nach K. H. Meyer[30]) aus Fomaldehyd und Anthranol, in 140 ccm Methylalkohol wird mit 0,8 ccm (1½ Mol.) 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd und 10 ccm 2n-NaOH versetzt. Die hellgelbe Lösung färbt sich braunschwarz, während die Temperatur um 6° steigt, wenn man bei Temperaturen zwischen 20 und 30° arbeitet. Allmählich tritt Aufhellung ein bis zu Hell-braungelb, und nach 10 Minuten etwa beginnt eine Kristallausscheidung. Auf Wasserzusatz entsteht eine weiße Milch, die sich mit der Zeit zusammenballt und dann schwach gelb gefärbt erscheint. Beim Lösen des abfiltrierten Produkts in Alkohol bleibt ein Rückstand, der mit Zinkstaub und Natronlauge die rote Farbe des Anthrahydrochinons gibt. Aus dem Alkohol kristallisiert ein gelblicher Körper vom Schmelzpunkt 122°, der auch bei mehrfachem Umkristallisieren aus Benzin schwach gelb gefärbt bleibt und den Schmelzpunkt 122° zeigt. Erst durch Ausfrieren aus seiner ätherischen Lösung wird er in kleinen weißen Nädelchen gewonnen, die sich rosettenförmig vereinigen, und schmilzt nun bei 126°. Dies Produkt ist in Chloroform, Eisessig und Benzol sehr leicht, in Benzin etwas weniger, und in Äthylalkohol schwer löslich. Beim Stehen an der Luft oder im Exsikkator färbt es sich gelb. Aus Jodkalium macht es Jod frei.

---

[30]) K. H. Meyer: A. 420,134 (1919/20).

Wegen der Schwierigkeit der Darstellung des Ketons und der großen Zersetzlichkeit dieses Reaktionsproduktes, mußte eine Analyse dieses Körpers unterbleiben.

m-Nitrobenzalanthronoxyd: $C_{21}H_{13}O_4N$. (VII)

Das m-Nitrobenzalanthron wurde nach Haller und Padova[31] aus Anthron und m-Nitrobenzaldehyd mit Pyridin und Piperidin dargestellt. Es schmolz aber bei 175° entgegen den Angaben dieser Forscher, die den Schmelzpunkt zu 165,5—166,5° fanden.

Wird die Lösung von 1 g dieses Körpers in 100 ccm Aceton und 50 ccm Methylalkohol bei 16° mit 1 ccm (3 Mol.) 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd und 3 ccm 2n-NaOH versetzt, so geht die hellgelbe Farbe der Lösung in dunkelbraun über, und die Temperatur steigt auf 20°. Auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Natronlauge beginnt die Entfärbung und Kristallausscheidung. Der in der Lösung verbleibende Rest wird mit Wasser gefällt. Die Ausbeute beträgt im ganzen 0,9 g.

Aus Benzol kristallisiert das Oxyd in rein weißen dicken Tafeln, die bei 213—214° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit orangeroter Farbe. In Alkohol und Aceton ist es sehr schwer löslich, besser in Eisessig und sehr leicht in Chloroform. Aus Jodkalium macht es in heißer Eisessiglösung Jod frei, ist dagegen in Alkali gänzlich unlöslich.

0,2126 g Substanz. 0,0721 g H_2O. 0,5749 g CO_2

0,1929 g Substanz. 7,14 ccm N bei 22° und 758 mm.

	%C	%H	%N
$C_{21}H_{13}O_4N$ Ber.:	73,47	3,79	4,08
Gef.:	73,60	3,79	4,15.

[31]) Haller und Padova: C. 1906 (1) 138.

o-Chlorbenzalanthron $C_{21}H_{13}OCl$ (VII).

17,5 g Anthron und 12,7 g o-Chlorbenzaldehyd werden mit 60 ccm Pyridin und 30 Tropfen Piperidin 6 Stunden gekocht, dann noch heiß in Salzsäure (2:1) gegossen, die Fällung zur Entfernung von Anthrachinon in Aceton gelöst (wobei Anthrachinon ungelöst bleibt) und mit Eiswasser wieder gefällt. Die gelbe Substanz kristallisiert aus Alkohol in gelbgrünen Prismen, die bei 115° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure sind sie mit rubinroter Farbe löslich. Die Ausbeute beträgt 45% der Theorie.

0,2383 g Substanz. 0,6987 g CO_2. 0,0988 g H_2O.

0,2713 g Substanz. 0,1266 g AgCl.

	%C	%H	%Cl
$C_{21}H_{13}OCl$ Ber.:	79,61	4,11	11,22
Gef.:	79,81	4,63	11,55

o-Chlorbenzalanthronoxyd $C_{21}C_{13}O_2Cl$.

Die gelbgrüne Lösung von 0,5 g o-Chlorbenzalanthron in 60 ccm Methylalkohol wird mit 2 ccm (10 Mol.) 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd und 6 ccm 2n-NaOH versetzt und einige Minuten im Sieden erhalten. Sie verfärbt sich dabei nur schwach, doch setzt eine lebhafte Gasentwicklung ein. Nach 2 Stunden hat sich eine reichliche Menge rein weißer Kristalle vom Schmelzpunkt 192—193° abgeschieden. Aus dem Filtrat läßt sich mit Wasser noch eine weitere Menge eines schwach gelb gefärbten Körpers abscheiden, im ganzen 0,9 g. Mit wenig Methylalkohol aufgekocht verliert der gelbe Körper seine Farbe, bleibt rein weiß zurück und schmilzt bei 192°. In dem Methylalkohol ist etwas unangegriffenes o-Chlorbenzalanthron enthalten. Der weiße Körper kristallisiert aus viel Weingeist in dicken, weißen Würfeln, die bei 192—193° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Beim Erkalten behält die Schmelze einen rötlichen Ton und

schmilzt bei erneutem Erwärmen erst bei 198—200° zu einer tief blauroten Flüssigkeit auf. Aus Jodkalium wird in heißer Eisessiglösung Jod freigemacht, in Alkali ist das Oxyd gänzlich unlöslich.

0,2167 g Substanz. 0,6007 g CO_2. 0,0689 g H_2O.

0,2657 g Substanz. 0,1170 g AgCl.

	%C	%H	%Cl
$C_{21}H_{13}O_2Cl$ Ber.:	75,78	3,91	10,67
Gef.:	75,63	3,56	10,91

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Alkali auf Anisalanthron (VII).

Versetzt man eine Lösung von 1 g Anisalanthron, dargestellt nach Haller und Padova[32]) aus Anthron und Anisaldehyd, in 150 ccm Methylalkohol bei 30° mit 0,7 ccm (2 Mol.) 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd und 3,5 ccm 2n-NaOH, so färbt sie sich wenig dunkel und erwärmt sich kaum. Es kristallisieren gelbe Nädelchen aus unter Aufhellung der Lösung, und auf Wasserzusatz tritt eine starke gelbe Fällung ein. Der Gesamtniederschlag beträgt 0,70 g. In kaltem Aceton lösen sich 0,30 g vom Schmelzpunkt 141°, die sich mit Schwefelsäure intensiv blau färben, also noch Anisalanthron sind. Der Rest von 0,40 g ist Anthrachinon. Anissäure ist im Filtrat nicht enthalten: der eventuell vorhandene Anisaldehyd ist bei den großen zum Lösen nötigen Alkoholmengen schwer nachzuweisen.

Bei Verwendung eines großen Überschusses von Wasserstoffsuperoxyd tritt kein Anisalanthron mehr auf, dafür aber entsprechend mehr Anthrachinon.

o-Oxybenzalanthron $C_{21}H_{14}O_2$ (VII).

5 g Anthron werden mit 3,1 g Salicylaldehyd, 17 ccm Pyridin und 9 Tropfen Piperidin 6 Stunden gekocht und

---

[32]) Haller und Padova: C. r. 141,860 (1905).

noch heiß in Salzsäure (2:1) gegossen. Das Reaktionsprodukt fällt aus seiner Lösung in Aceton mit Eiswasser rötlichgelb aus und schmilzt gegen 200° unter Zersetzung. Aus Weingeist kristallisiert es in hellgelben kleinen Nadeln, die sich von 190° an dunkel färben und bei 210—211° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit unter Zersetzung schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Keton mit tief blauroter Farbe, die sehr bald in Granatrot übergeht. Die alkalische Lösung ist dunkel blutrot gefärbt. Die Ausbeute beträgt 40% der Theorie.

0,1308 g Substanz. 0,4039 g CO_2. 0,0493 g H_2O.
0,2046 g Substanz. 0,6327 g CO_2. 0,0879 g H_2O.

		%C		%H	
$C_{21}H_{14}O_2$	Ber.:	84,56		4,70	
	Gef.:	84,26	84,38	4,22	4,81

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Alkali auf o-Oxybenzalanthron.

Werden der Lösung von 0,5 g o-Oxybenzalanthron in 50 ccm Methylalkohol 1,7 ccm (8 Mol.) 30prozentiges Wasserstoffsuperoxyd und 5 ccm 2n-NaOH zugesetzt, so steigt die Temperatur nur minimal, und nach $^1/_4$ Stunde beginnt eine gelbe kristalline Abscheidung ohne wesentliche Entfärbung der dunkelroten Lösung. Auf Wasserzusatz hin wird die Fällung nicht vermehrt, erst Salzsäure bewirkt Entfärbung und bei starker Verdünnung der Lösung eine gelbe Emulsion, die sich bis zum nächsten Tage absetzt. Aus der Fällung lassen sich mit Aceton 0,2 g o-Oxybenzalanthron herauslösen, kenntlich an der Schwefelsäurefärbung. Der Rest von ebenfalls 0,2 g gibt mit Zinkstaub und Natronlauge die Anthrachinon-Reaktion.

Aus dem alkalisch eingedampften Filtrat fällt mit Salzsäure keine Salicylsäure aus. Bei der Wasserdampfdestillation des schwach sauren Filtrates läßt sich im

Destillat Salicylaldehyd nicht exakt nachweisen, wenn auch bei einem Versuch eine geringe Violettfärbung mit Eisenchlorid eintrat. Brenzkatechin, das nach Dakin[33]) aus Salicylaldehyd und alkalischem Wasserstoffsuperoxyd entsteht, ließ sich hier nicht nachweisen.

Auch bei Verwendung geringerer Mengen von Wasserstoffsuperoxyd ist kein Oxyd zu fassen, während bei noch größerem Überschuß alles Keton zersetzt wird und dementsprechend mehr Anthrachinon entsteht.

α-Benzalhydrindonoxyd $C_{16}H_{12}O_2$.

α-Benzalhydrindon wurde nach Bastian Schmid[34]) aus α-Benzylzimtsäure und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt.

Die hellgelbe Lösung von 1 g dieses Ketons in 50 ccm Methylalkohol erwärmt und verfärbt sich kaum auf Zusatz von 1,5 ccm (2 Mol.) 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd und 12 ccm 2n-NaOH bei 30°. Durch Wasser werden 0,9 g einer Substanz ausgefällt, die aus Methylalkohol in dicken, weißen Würfeln vom Schmelzpunkt 127° kristallisiert, während das Keton bereits bei 113 bis 114° schmilzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Oxyd mit der gelben Farbe des Ketons. In heißer Eisessiglösung macht es aus Jodkalium Jod frei, während es in Alkali auch beim Kochen unlöslich ist.

0,1182 g Substanz. 0,3517 g CO_2. 0,0541 g H_2O.
0,1363 g Substanz. 0,4048 g CO_2.
0,1198 g Substanz. 0,0548 g H_2O.

		%C		%H	
$C_{16}H_{12}O_2$	Ber.:	81,36		5,08	
	Gef.:	81,16	81,04	5,12	5,12

---

[33]) Dakin: Am. 42,468—498.
[34]) B. Schmid: J. pr. (2) 62,546 (1900).

II. Sulfosäuren.

Diphenylindenonsulfosäure $C_{21}H_{14}O_4S$ (IX).

10 g Diphenylindenon[35]) werden in 50 ccm kalter konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die intensiv grüne Lösung nach 4 Stunden in 150 ccm Wasser gegossen. Am Boden des Gefäßes sammelt sich ein dunkelrotes Öl, das bei längerem Stehen eine zähe Masse bildet. Durch Dekantieren trennt man das Öl von der überstehenden Flüssigkeit und kann es auf Ton ohne zu große Verluste trocknen. Es bildet dann eine spröde braunrote Masse, die sich leicht vom Ton ablösen (Ausbeute 9g) und pulvern läßt. Aus verdünnter Schwefelsäure und Eisessig kristallisiert die Sulfosäure in feinen leuchtend gelben Nädelchen, die erst über 300° schmelzen. Dem Schwefelgehalt nach liegt eine Monosulfosäure vor.

0,2000 g Substanz. 0,1285 g $BaSO_4$.

0,1400 g Substanz. 0,0921 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{14}O_4S$ Ber.: 8,84% S

Gef.: 8,82% S 9,03% S.

In Wasser ist die Diphenylindenonsulfosäure sehr leicht löslich mit blutroter Farbe. Ihre wäßrige Lösung färbt Wolle echt braungelb.

Natriumsalze der Diphenylindenonsulfosäure $C_{21}H_{13}O_4SNa$.

Die schwefelsaure Lösung von 10 g Diphenylindenon wird nach 4 Stunden in 250 ccm Wasser gegossen und Kochsalz bis zur Sättigung zugegeben, worauf sich ein dicker gelber Kristallbrei ausscheidet. Das Filtrat ist nur noch gelb gefärbt. Durch erneutes Lösen in Wasser und Zusatz von Kochsalz kann dieses Natriumsalz gereinigt werden. Es ist in organischen Lösungsmitteln, abgesehen

---

[35]) Meyer und Weyl: B. 30,1281 (1897) und später Weitz und Scheffer: B. 54,2341 (1921).

von Alkohol, sehr schwer löslich. Bei 258° färbt es sich plötzlich rot und beginnt zu sintern. Beim Erkalten bleibt die rote Farbe bestehen. Aus Alkohol kristallisiert das Natriumsalz in feinen, roten Nadeln, die sich zu Büscheln zusammensetzen und bei 276° schmelzen. Die wäßrige Lösung dieses roten Salzes gibt mit Kochsalz wieder die gelben Blättchen.

Rotes Natriumsalz $C_{21}H_{13}O_4SNa.3H_2O$: Zur Prüfung des roten Salzes auf seinen eventuellen Gehalt an Alkohol verfuhren wir folgendermaßen: Die Substanz wurde in einem Schiffchen in einem kurzen weiten Glasrohr, das von einem mit Thermometer versehenen Blechgehäuse umgeben war, eine Stunde lang auf 130—150° in einem trockenen Luftstrom erwärmt. Mit dem einen zu einer Spitze ausgezogenen Ende mündete das Rohr in ein wie üblich mit Kupferoxyd beschicktes und mit Absorptionsapparaten versehenes Verbrennungsrohr. Die Substanz hatte nach einer Stunde eine orangegelbe Farbe angenommen und eine Gewichtsabnahme erfahren, die einem Verlust von 3 Mol. Wasser entspricht, während Kohlensäure gar nicht entstanden war; also enthielt sie keinen Kristallalkohol, sondern 3 Mol. Kristallwasser.

0,1197 g Substanz verloren 0,0144 g (entspr. 12,03%) und gaben 0,0016 g CO_2 (entspr. 0,37% C) und 0,0154 g H_2O (entspr. 12,87% H_2O).

Ber. für $C_{21}H_{13}O_4SNa.2H_2O$: 8,57% H_2O

Ber. für $C_{21}H_{13}O_4SNa.3H_2O$: 12,33% H_2O.

Denselben Verlust erleidet die lufttrockene rote Substanz, wenn sie bei 110° im Toluolbad getrocknet wird.

1,0000 g Substanz verloren 0,1215 g = 12,15% H_2O.

Beim Stehen über Chlorcalcium gibt das rote Salz 1 Mol. Wasser ab, wie aus den Verbrennungswerten und einer Wasserbestimmung einer in einem Chlorcalcium-Exsikkator aufbewahrten Substanz hervorgeht.

Verbrennung: 0,1879 g Substanz. 0,0699 g H_2O
0,4151 g CO_2.

		%C	%H
Ber. für	$C_{21}H_{13}O_4SNa.2H_2O$:	60,00	4,05
Ber. für	$C_{21}H_{13}O_4SNa.3H_2O$:	57,53	4,34
	Gef.:	60,25	4,16

Wasserbestimmung: Die Substanz wurde wie oben im Schiffchen in einem trockenen Luftstrom eine Stunde auf 180° erhitzt, jedoch unter Fortlassung des Verbrennungsrohres und der Absorptionsapparate.

0,1893 g Substanz verloren 0,0157 g
0,2371 g Substanz verloren 0,0216 g

Ber. für	$C_{21}H_{13}O_4SNa.2H_2O$:	8,57%	H_2O
	Gef.: 8,29	9,11%	H_2O
	Mittel	8,70%	H_2O

Die über Chlorcalcium getrocknete Substanz enthält also nur noch 2 Mol. Kristallwasser. Natrium- und Schwefelbestimmungen können zur Entscheidung über den Wassergehalt nicht herangezogen werden.

Die lufttrockene Substanz ergibt folgende Werte:

0,2216 g Substanz. 0,0365 g Na_2SO_4
0,2245 g Substanz. 0,0377 g Na_2SO_4
0,5000 g Substanz. 0,3167 g $BaSO_4$
0,5000 g Substanz. 0,3238 g $BaSO_4$

		% Na		% S	
Ber. für	$C_{21}H_{13}O_4SNa$:	5,99		8,33	
Ber. für	$C_{21}H_{13}O_4SNa.2H_2O$:	5,48		7,62	
Ber. für	$C_{21}H_{13}O_4SNa.3H_2O$:	5,25		7,31	
	Gef.:	5,33	5,41	8,70	8,89

Gelbes Natriumsalz $C_{21}H_{13}O_4SNa.1H_2O$: In der lufttrockenen Substanz ist annähernd 1 Mol. Wasser enthalten, wie die Trocknung im Toluolbad bei 110° ergibt:

1,0000 g Substanz verloren 0,0364 g
Ber. für $C_{21}H_{13}O_4SNa.1H_2O$: 4,48% H_2O

Ber. für $C_{21}H_{13}O_4SNa \cdot \frac{1}{2} H_2O$: 2,29% H_2O
Gef.: 3,64% H_2O

Das in einem leeren Exsikkator neben einem Schälchen mit $Cu SO_4 \cdot 5 H_2O$ aufbewahrte gelbe Natriumsalz enthält nach den Ergebnissen der Verbrennung gerade 1 Mol. Wasser:

0,1382 g Substanz. 0,3190 g CO_2. 0,0499 g H_2O
0,2426 g Substanz. 0,5554 g CO_2. 0,0805 g H_2O.

	% C		% H	
Ber. für $C_{21}H_{13}O_4SNa \cdot 1 H_2O$:	62,69		3,73	
Gef.:	62,97	62,43	4,04	3,71

Im Exsikkator über Chlorcalcium verliert dies Monohydrat $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Wird es nach dem Aufbewahren über Chlorcalcium in derselben Weise wie das rote Salz in einem trockenen Luftstrom auf 180° erhitzt, so ergeben sich folgende Werte:

0,1871 g Substanz. 0,0040 g Gewichtsverlust
0,2998 g Substanz. 0,0071 g Gewichtsverlust
Ber. für $C_{21}H_{13}O_4SNa \cdot \frac{1}{2} H_2O$: 2,29% H_2O
Gef.: 2,13% H_2O 2,37% H_2O

Danach enthält die über Chlorcalcium getrocknete Substanz nur noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

Chlorid der Diphenylindenonsulfosäure $C_{21}H_{13}O_3SCl$: 3 Teile des gelben Natriumsalzes der Diphenylindenonsulfosäure werden mit 4 Teilen Phosphorpentachlorid vermischt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 1 bis 2 Stunden hat sich die Masse verflüssigt, erstarrt aber dann wieder zu einer festen kristallinen Kruste. Die rötlichgelbe gepulverte Masse wird mit Wasser tüchtig gewaschen und dann abgesaugt. Aus Xylol kristallisiert das Chlorid in seidig glänzenden rötlichgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 187,5°. In Chloroform, Benzol und Aceton ist es sehr leicht, in Benzin und Petroläther schwer löslich. Die Ausbeute beträgt 75% der Theorie.

0,1741 g Substanz. 0,0646 g Ag Cl
0,1352 g Substanz. 0,0830 g Ba SO_4
0,1329 g Substanz. 0,3208 g CO_2
0,1462 g Substanz. 0,0453 g H_2O

	%Cl	%S	%C	%H
Ber. $C_{21}H_{13}O_3SCl$:	9,33	8,39	66,22	3,42
Gef.:	9,18	8,43	66,14	3,45

Amid der Diphenylindenonsulfosäure $C_{21}H_{15}O_3SN$: In die Lösung des Chlorides der Diphenylindenonsulfosäure in Benzol wird in der Kälte trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Nach 1/4 bis 1/2 Stunde scheiden sich leuchtend rote Kristalle in großer Menge ab, die zur Entfernung von Ammoniumchlorid mit Wasser gewaschen werden. Die Ausbeute beträgt 80% der Theorie. In Äther und Alkohol ist das Amid äußerst leicht löslich, in Benzol und Xylol nur mäßig, in Petroläther gar nicht. Aus wenig Alkohol kristallisieren lebhaft leuchtende, rubinrote Stäbchen vom Schmelzpunkt 227 bis 228°.

0,1084 g Substanz. 0,0706 g Ba SO_4.
0,1854 g Substanz. 6,5 ccm N (13°, 753 mm).

	%S	%N
Ber. $C_{21}H_{15}O_3SN$:	8,86	3,88
Gef.:	8,95	4,08

Oxyd des Amides der Diphenylindenonsulfosäure, $C_{21}H_{15}O_4SN$: Zu der erkaltenden Lösung von 3,61 g des Diphenylindenonsulfosäureamides in 150 ccm Methylalkohol werden 1,13 ccm (1 Mol.) 30prozentiges Wasserstoffsuperoxyd und 10 ccm 2n-NaOH hinzugegeben. Die intensiv rote Farbe blaßt in kurzer Zeit bis zu Hellgelb ab, und mit Wasser bildet sich eine weiße Milch, die am Licht rosa wird und sich allmählich zusammenballt. Beim Absaugen färbt sich der Niederschlag intensiv rosa mit einem geringen bläulichen Ton; im Dunkeln verschwindet die Farbe. Die Ausbeute beträgt 3 g. In Alkohol ist das Oxyd sehr leicht löslich. Aus

möglichst wenig Methylalkohol kristallisiert es in rechteckigen Platten, die oft zu Rosetten vereinigt sind. Von 100° an färben sich die Kristalle rosa, bei 130° werden sie dunkelrot und schmelzen schließlich bei 162° zu einer dunkelroten Flüssigkeit. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Oxyd mit schnell verschwindender violetter Farbe, die über Rot in Braunrot übergeht. Die alkoholische Lösung ist gelbbraun gefärbt, während die Lösung in Xylol bei großer Konzentration in der Hitze eine schwache rosa Farbe annimmt. Aus Jodkalium macht das Oxyd in heißer Eisessiglösung Jod frei, und in Alkalien löst es sich mit orangeroter Farbe. In Paraffin ist es unlöslich.

0,1141 g Substanz. 3,4 ccm N (15°, 759 mm).

0,1308 g Substanz. 0,0735 g $BaSO_4$.

	%N	%S
Ber. $C_{21}H_{15}O_4SN$:	3,71	8,49
Gef.:	3,47	8,72

Oxydation des diphenylindenonsulfosauren Natriums mit Kaliumpermanganat: Der wäßrigen Lösung von 5 g des diphenylindenonsulfosauren Natriums wurde etwas Sodalösung zugesetzt, so daß die Lösung eben alkalisch reagierte, und dann 5 g Kaliumpermanganat hinzugegeben. Nach ½stündigem Kochen wurde überschüssiges Permanganat mit Mangansulfat beseitigt und vom Braunstein abfiltriert. Beim Ansäuern des stark eingedampften Filtrates schied sich ein farbloser Stoff A aus, der abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 2—2,5 g. Das Filtrat mit den Waschwässern hinterließ bei vollständigem Eindampfen viel farblosen Rückstand, aus dem sich mit Eisessig 2 g eines Stoffes B herauslösen ließen. Der Rest war nur anorganisch.

Der Stoff A kristallisiert aus Wasser in langen Spießen, die zwischen 90 und 96° schmelzen, bei weiterem Erwärmen bei 110° Wasser verlieren, wobei sie wieder

fest werden, und dann bei 120° erneut schmelzen. In warmer konzentrierter Schwefelsäure gelöst, bildet er Anthrachinon, das an der Rotfärbung mit Zinkstaub und Alkali zu erkennen ist. Die Anthrachinonbildung sowie Äquivalentgewichts- und Wasserbestimmung sprechen für eine o-Benzoylbenzoesäure mit 1 Mol. Wasser. Das Wasser wird im Exsikkator abgegeben.

Äquivalentgewichtsbestimmung:

1. 0,1099 g lufttrockener Substanz verbrauchen 4,45 ccm $^n/_{10}$ $Ba(OH)_2$.

Äquivalentgewicht 246,7.

Ber. $C_{14}H_{10}O_3 . 1H_2O$: Äquivalentgewicht 244.

2. 0,1433 g im Exsikkator getrockneter Substanz verbrauchen 6,27 ccm $^n/_{10}$ $Ba(OH)_2$.

Äquivalentgewicht 228,5.

Ber. $C_{14}H_{10}O_3$: Äquivalentgewicht 226.

Entwässerung im Toluolbad bei 110°:

0,1003 g Substanz verloren 0,0071 g = 7,08% H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{10}O_3 . 1H_2O$: 7,38% H_2O

Gef.: 7,08% H_2O.

Die Verbrennung der im Schwefelsäure-Exsikkator getrockneten Substanz bestätigt dies Ergebnis:

0,2116 g Substanz. 0,5776 g CO_2

0,2092 g Substanz. 0,0927 g H_2O.

	%C	%H
Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$:	74,34	4,43
Gef.:	74,46	4,96.

Es liegt also o-Benzoylbenzoesäure vor.

Der Stoff B kristallisierte zum Teil aus dem Eisessig beim Erkalten aus, zum Teil wurde er durch Verdampfen des Eisessigs gewonnen. Mit Alkohol ließ er sich auswaschen, da er darin ganz unlöslich ist.

Seine wäßrige Lösung reagiert sauer, doch enthält

er noch anorganische Bestandteile. Es liegt ein saures Natriumsalz vor, das aus konzentrierter Kochsalzlösung in gleicher Weise wie das saure Natriumsalz der p-Sulfobenzoesäure in flachen Tafeln kristallisiert. Aus seiner wäßrigen Lösung fällt mit Bariumchlorid ein feiner weißer Niederschlag, der sich in heißem Wasser löst und beim Erkalten in den breiten, für das saure Bariumsalz der p-Sulfobenzoesäure so besonders charakteristischen Nadeln auskristallisiert. Seine Zusammensetzung entspricht ebenfalls diesem Bariumsalz, das 3 Mol. Wasser enthält[36]).

0,2103 g Substanz. 0,1559 g Ba SO_4.
0,1781 g Substanz. 0,0637 g Ba SO_4.

	% S	% Ba
Ber. für Ba $(C_7 H_5 SO_5)_2 . 3 H_2O$:	9,89	21,23
Gef.:	10,18	21,05

Die freie Säure wird aus dem Bariumsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Sie zersetzt sich von 200° an und schmilzt zwischen 250 und 260° unter Zersetzung auf, was ebenfalls mit den Angaben von Remsen[37]) über die p-Sulfobenzoesäure übereinstimmt.

Beim Schmelzen mit Natriumformiat entsteht aus dem neutralen Natriumsalz eine Säure, die in Wasser gar nicht, in Alkohol sehr schwer löslich ist, bei 240° noch nicht geschmolzen ist und sublimiert, demnach also Terphtalsäure sein muß.

Damit ist erwiesen, daß es sich um die p-Sulfobenzoesäure handelt.

Sulfurierung des Diphenylindanons (XV).

Das Diphenylindanon wurde sowohl nach der Methode von v. Miller und Rohde[38]) aus Triphenylpropionsäure mit konzentrierter Schwefelsäure von 100°, als auch durch

---

[36]) Remsen: A. 178,288 (1875).
[37]) Remsen: A. 178,286 (1875).
[38]) v. Miller und Rohde: B. 25,2095 (1892)

katalytische Hydrierung[39]) von Diphenylindenon mit Platin und Wasserstoff dargestellt. Da es sich an der Luft, in Lösungen wie in feuchtem Zustand, sehr schnell unter Rotfärbung wieder oxydiert, wurden alle Versuche unter Kohlensäure ausgeführt.

1. Die Lösung von 0,5 g des Ketons in 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure gibt nach 20 Stunden mit Wasser eine weiße Fällung. Sie wird von Äther sehr leicht aufgenommen und bleibt nach dem Verdampfen des Äthers als ein schwach gelbes Öl zurück, das bald zu in Rosetten angeordneten Kristallen erstarrt und den Schmelzpunkt des Diphenylindanons zeigt. Zurückgewonnen werden 0,5 g unveränderten Ketons.

2. Werden 0,5 g des Ketons mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf 50° erwärmt und nach 1/4 Stunde auf wenig Eis gegossen, so werden wie bei 1. 0,5 g des unveränderten Ketons zurückgewonnen.

3. Werden dagegen 0,5 g des Diphenylindanons mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf 100° erwärmt, so ist nach 1/4 Stunde alles sulfuriert. Es scheidet sich beim Gießen auf wenig Eis ein schwarzbraunes, wasserlösliches Öl ab, wie es auch bei der Darstellung des Ketons nach der Methode von von Miller und Rohde als Nebenprodukt auftritt. Dieses Öl ist alkalilöslich und enthält Schwefel.

Sulfurierung des α-Phenylindanons (XIII).

Das α-Phenylindanon wurde nach von Miller und Rohde[40]) aus α-Phenylhydrozimtsäure und konzentrierter Schwefelsäure von 140° in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 78° erhalten.

1. Wird die Lösung von 0,4 g des Ketons in 6 ccm kalter konzentrierter Schwefelsäure nach 24 Stunden auf

[39]) Garcia Banus: C 24, I, 909.

[40]) v. Miller und Rohde: B. 25,2095 (1892)

Eis gegossen, so entsteht eine farblose Fällung, die wasserunlöslich ist, keinen Schwefel enthält und bei 78° schmilzt. Ihre Menge beträgt 0,4 g.

2. Werden 0,4 g des Ketons mit 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf 50° erwärmt und nach $^1/_4$ Stunde auf Eis gegossen, so werden wie bei 1. 0,4 g unverändert zurückgewonnen.

3. Aus der 5 Minuten lang auf 100° erwärmten Lösung von 0,4 g des Ketons in 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure fallen mit Eiswasser nur noch 0,2 g des Ketons vom Schmelzpunkt 78° aus, während eine schwach gelbe Lösung entsteht.

4. Wird die Lösung von 1 g des Ketons in 10 ccm Schwefelsäure 10 Minuten lang auf 100—110° erwärmt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen, so scheidet sich aus der erst klaren gelbbraunen Lösung nach einiger Zeit ein gelbbraunes Öl ab, das durch Einleiten von Ammoniak in Lösung geht, während Ammoniumsulfat abgeschieden wird. Es ist alles sulfuriert.

Sulfurierung des β-Phenylhydrindons (XIV).

Dargestellt wurde das β-Phenylhydrindon aus β-Phenylhydrozimtsäure und konzentrierter Schwefelsäure von 100° in analoger Weise wie das a-Phenylhydrindon nach der Methode von von Miller und Rohde[41]). Sein Schmelzpunkt von 78° ist der gleiche wie der des α-Phenylindanons.

1. Die Lösung von 0,5 g des Ketons in 10 ccm konzentrierter kalter Schwefelsäure scheidet nach 20 Stunden mit Wasser ein fast farbloses Öl ab, das allmählich kristallin erstarrt und bei 78° schmilzt. Seine Menge beträgt 0,5 g.

2. Erwärmt man 0,5 g des Ketons mit 5 ccm kon-

[41]) v. Miller und Rohde: B. 25,2095 (1892).

zentrierter Schwefelsäure auf 50° und gießt dann auf Eis, so erhält man dasselbe Resultat wie bei 1.

3. Werden 0,5 g des Ketons mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure 15 Minuten lang auf 100° erwärmt und dann auf Eis gegossen, so entsteht keine Fällung mehr. Die etwas opalisierende Flüssigkeit wird mit Bleicarbonat versetzt und in das Filtrat vom $PbSO_4$ Schwefelwasserstoff eingeleitet. Durch Eindampfen der bleifreien Lösung gewinnt man ein allmählich erstarrendes Öl, das Schwefel in großer Menge enthält.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf α-Methyl-β-phenylindenon, X.

Das α-Methyl-β-phenylindenon[42]) wurde nach Rupe aus α-Methyl-β-phenylzimtsäure und Thionylchlorid dargestellt.

1. 0,2 g des Ketons werden aus ihrer dunkel blaugrünen konzentriert-schwefelsauren Lösung von Zimmertemperatur beim Eingießen in Wasser nach 24stündigem Stehen unverändert zurückgewonnen. Der rötlich gelbe Niederschlag ist in Alkali und Wasser unlöslich und zeigt den Schmelzpunkt der Ausgangssubstanz.

2. Werden 0,2 g des Ketons mit konzentrierter Schwefelsäure 10 Minuten auf 50° erwärmt und dann in Wasser gegossen, so lassen sich fast 0,2 g des unveränderten Ketons wie bei 1. zurückgewinnen.

3. Erwärmt man 0,2 g des Ketons mit konzentrierter Schwefelsäure 10 Minuten lang auf 100—150°, so verschwindet die blaugrüne Farbe und macht einem Braun Platz. Mit Wasser entsteht eine dunkelbraune Lösung, aus der sich ein braunes Öl abscheidet, das in Wasser löslich und schwefelhaltig ist.

---

[42]) Rupe: B. 47,66 (1914).

Benzalanthronsulfosäure (XI).

Löst man Benzalanthron[43]) in konzentrierter Schwefelsäure von Zimmertemperatur, so ist schon nach wenigen Stunden nahezu vollständige Sulfurierung eingetreten. Man erkennt dies schon daran, daß die blaurote Farbe der Lösung allmählich in reines Rot übergeht. Zur Darstellung der Sulfosäure verfährt man am besten folgendermaßen: Man löst 10 g des Ketons in 50 ccm kalter konzentrierter Schwefelsäure und läßt über Nacht stehen. Nach dem Eingießen in 150 ccm Wasser setzt sich am Boden ein schwarzgrünes Öl ab, das sich allmählich in eine zähe Masse verwandelt, aber nicht kristallin zu erhalten war. Seine wäßrige Lösung ist gelbgrün gefärbt.

Natriumsalz: Zu einer wäßrigen Lösung der Sulfosäure wird Kochsalz bis zur Sättigung zugegeben, wodurch das Natriumsalz als gelbgrüner Niederschlag ausfällt. Aus Weingeist kristallisiert es in schönen gelbgrünen Nädelchen; in den anderen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Die Analyse zeigt, daß das Natriumsalz einer Monosulfosäure vorliegt.

0,1015 g Substanz. 0,0601 g $BaSO_4$.
0,1646 g Substanz. 0,0294 g Na_2SO_4.

Ber. für $C_{21}H_{13}O_4SNa$:	5,99 % Na	8,33 % S
Gef.:	5,79	8,13

Oxydation der Benzalanthronsulfosäure: 5 g des Natriumsalzes wurden in Wasser gelöst und unter Zusatz von 5 g Kaliumpermanganat und wenig Sodalösung einige Zeit gekocht. Danach wurde durch Mangansulfat das überschüssige Permanganat zerstört, der Niederschlag abfiltriert und Niederschlag und Filtrat getrennt untersucht.

Der Niederschlag löste sich in schwefliger Säure beim Kochen nur teilweise. Es blieben 2,5 g einer gelblichen Substanz zurück, die mit Zinkstaub und Natronlauge als Anthrachinon identifiziert wurde.

---

[43]) Haller und Padova: C. r. 141,860 (1905).

Der Rückstand des sauer eingedampften Filtrates wurde aus Eisessig umkristallisiert. Die durch Verdampfen des Eisessigs gewonnene Substanz kristallisiert aus konzentrierter Kochsalzlösung in flachen Tafeln. Mit Bariumchlorid fällt aus ihrer wäßrigen Lösung ein Bariumsalz in großen stumpfen Nadeln. Beide Salze zeigen das gleiche Aussehen wie die entsprechenden der p-Sulfobenzoesäure[44]). Versetzt man dieses Bariumsalz mit einer für das saure Bariumsalz der p-Sulfobenzoesäure berechneten Menge Schwefelsäure, so erhält man eine rein organische Substanz, die sich gegen 200° zersetzt und gegen 250° unter Zusetzung aufschmilzt. Es liegt demnach p-Sulfobenzoesäure vor.

Anisalanthronsulfosäure (XII).

Werden 5 g des Anisalanthrons[45]) in 30 ccm kalter konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so geht bereits nach wenigen Augenblicken die tief blaue Farbe der Lösung in ein blaustichiges Rot über. Nach 4 Stunden gießt man in 100 ccm Wasser und erhält so eine goldgelbe Lösung, aus der sich auf Kochsalzzusatz braungelbe Flocken abscheiden. Löst man diese in möglichst wenig Wasser und setzt konzentrierte Salzsäure hinzu, so fällt ein goldbraunes Öl aus, das allmählich zu hellgelben Kristallen erstarrt. Aus Eisessig umkristallisiert und mit Äther gewaschen, bildet die Substanz schöne hellgelbe Kristalle, die bei 140° unter Schwarzfärbung schmelzen. Im Exsikkator geht die gelbe Farbe über Braun in dunkles Braunschwarz über; doch kehrt sie bei Berührung mit feuchter Luft zurück. Die Schwefelbestimmung spricht für das Vorliegen einer Monosulfosäure.

0,1560 g Substanz. 0,0895 g $BaSO_4$.

0,1992 g Substanz. 0,1096 g $BaSO_4$.

---

[44]) Remsen: A. 178,286 (1875).

[45]) Haller und Padova: C. r. 141,860 (1905).

Ber. für $C_{22}H_{16}O_5S.2H_2O$: 7,48% S
Ber. für $C_{22}H_{16}O_5S.3H_2O$: 7,18% S
Gef.: 7,88% S 7,56% S

Aus der Wasserbestimmung im Toluolbad bei 110° geht hervor, daß die gelbe lufttrockene Substanz 3 Mol. Wasser enthält. Die getrocknete Säure sieht tiefschwarz aus.

0,1325 g Substanz verloren 0,0162 g = 12,22% H_2O.
Ber. für $C_{22}H_{16}O_5S.3H_2O$: 12,11% H_2O.
Gef.: 12,22% H_2O.

Natriumsalz: Die durch Kochsalz aus der wäßrigen Lösung der Sulfosäure erhaltenen braungelben Flocken des Natriumsalzes kristallisieren aus Amylalkohol in hellgelben Rosetten, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aceton schwerer und in Xylol ganz unlöslich sind. Die aus Amylalkohol umkristallisierte und auf Ton an der Luft getrocknete Substanz enthält 2 Mol. Wasser.

0,1134 g Substanz nehmen 0,0094 g im Toluolbad bei 110° ab.

Ber. für $C_{22}H_{15}O_5SNa.2H_2O$: 8,00% H_2O
Gef.: 8,29% H_2O

0,1094 g Substanz. 0,0173 g Na_2SO_4.
0,1010 g Substanz. 0,0541 g $BaSO_4$.
0,1043 g Substanz. 0,0574 g $BaSO_4$.

	% Na	% S	
Ber. $C_{22}H_{15}O_5SNa.2H_2O$:	5,11	7,11	
Gef.:	5,12	7,36	7,56

Oxydation der Anisalanthronsulfosäure: Zu einer wäßrigen Lösung von 3 g des Natriumsalzes wurde etwas Sodalösung und dann soviel Kaliumpermanganat gegeben, daß beim Kochen die rote Farbe bestehen blieb. Mangansulfat beseitigte den Überschuß. Niederschlag und Filtrat wurden wieder getrennt untersucht.

Der Niederschlag hinterließ beim Kochen mit schwef-

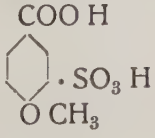
liger Säure 1,4 g Anthrachinon, das in der üblichen Weise identifiziert wurde.

Beim Eindampfen des angesäuerten Filtrates fast zur Trockene kristallisierte ein saures Kaliumsalz aus, das aus wenig Wasser umkristallisiert feine zugespitzte Nädelchen bildet, 1,9 g. Die Analyse des lufttrockenen Salzes gibt Werte, die auf das saure Kaliumsalz der Sulfoanissäure mit 2 Mol. Wasser stimmen.

0,3901 g Substanz verloren 0,0468 g.
0,1200 g Substanz. 0,0336 g K_2SO_4.

	%K	$\%H_2O$
Ber. für $C_8H_7O_6SK.2H_2O$:	12,75	11,76
Gef.:	12,54	12,00

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade in das Säurechlorid übergeführt und dieses durch Kochen mit Wasser zersetzt. Der Eindampfrückstand der wäßrigen Lösung wurde aus wenig Wasser umkristallisiert und bildete nun feine Nadeln, die beim Erhitzen eine zähe, sich aufblähende Masse geben und über 200° unter Braunfärbung plötzlich zusammenschmelzen. In Äther sind sie unlöslich. Das gleiche Verhalten zeigt eine nach Zervas[46]) dargestellte Sulfanissäure der Konstitution



α-Benzylhydrozimtsäure-Sulfosäure.

α-Benzylhydrozimtsäure wurde nach Bastian Schmid[47]) durch Reduktion der α-Benzylzimtsäure mit Natrium-Amalgam gewonnen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 87°. Wird

[46]) Zervas: A. 103,340 (1857).
[47]) B. Schmid: J. pr. (2) 62,546 (1900).

eine kalte, schwefelsaure Lösung von 0,7 g dieser Säure nach ¾ Stunden in die dreifache Menge Wasser gegossen, so entsteht eine geringe weiße Trübung von unangegriffener Zimtsäure vom Schmelzpunkt 87°. Versetzt man das Filtrat mit Bleicarbonat, fällt aus dem heißen Filtrat vom Bleisulfat das Blei mit Schwefelwasserstoff aus und dampft die nunmehr bleifreie Lösung ein, so erhält man ein allmählich erstarrendes Öl. Das durch Neutralisation der wäßrigen Lösung dieser Substanz mit Alkali erhaltene Natriumsalz gibt nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator folgende Werte:

0,1507 g Substanz. 0,1049 g $BaSO_4$.
0,1316 g Substanz. 0,0666 g Na_2SO_4.
0,0867 g Substanz. 0,0425 g Na_2SO_4.

	% Na	% S
Ber. für $C_{15}H_{14}(SO_3Na)COONa$:	12,64	8,79
Gef.:	16,39	15,98	9,56

Lebenslauf.

Am 22. Juni 1899 wurde ich, Hedwig, Therese, Lisbeth Jochmus, zu Cassel als Tochter des Bürgermeisters Hermann Jochmus, geboren. Meine Schulausbildung erhielt ich in Cassel auf der von Kästnerschen Privatschule und der städtischen Studienanstalt, die ich am 15. Februar 1918 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach einem Jahr hauswirtschaftlicher Ausbildung begann ich Ostern 1919 in Marburg a. L. mein Chemiestudium, das ich vom Herbst 1919 an bis Pfingsten 1922 in Halle fortsetzte. Während dieser Zeit bestand ich beide Verbandsexamina. Vom 1. September bis 15. Dezember 1922 war ich an der agric.-chem. Kontrollstation der Landwirtschaftskammer für die Provinz Sachsen und vom 15. Dezember 1922 bis 15. August 1923 am landwirtschaftlichen Institut der Universität Halle als Chemikerin angestellt. Zum Wintersemester 1923 nahm ich mein Studium an der Universität Halle wieder auf und begann mit der Doktorarbeit, die im W.-S. 1925/26 abgeschlossen wurde.

Während meiner Studienzeit hörte ich die Vorlesungen und besuchte die Übungen folgender Herren Dozenten und Professoren: In Marburg: v. Auwers, Bornhausen, Hensel, Jenner, Neumann, Richarz; in Halle: Erdmann, Frischeisen-Köhler, Gutzmer, Karsten, Mie, Montfort, Schmid, Tubandt, Vorländer, Weitz, v. Wolff, Ziehen.

Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.